



JP2019801

Biblio

**REFLECTION REDUCING AGENT**

Patent Number: JP2019801
Publication date: 1990-01-23
Inventor(s): NAKAMURA HIDE; others:
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2019801
Application: JP19880168936 19880708
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B1/10; C03C17/32
EC Classification:
Equivalents: JP2748413B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a reflection reducing agent capable of reducing a reflectance of a surface of a base body and holding its performance for over a long time with high durability by constituting the agent of a polymer having a fluorine- contg. aliphatic cyclic structure.
CONSTITUTION: A polymer having a fluorine-contg. aliphatic cyclic structure is used as a reflection reducing agent. Examples for such polymers are listed from a wide range including conventionally known or widely known polymers, but fluorine-contg. polymers having such ring structure in the principal chain are preferred. Thus, a coated film having low reflectance can be formed on the surface of transparent molded bodies, and the reflectance of the transparent molded bodies can be reduced remarkably.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-19801

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)1月23日

G 02 B	1/10	A	8106-2H
C 03 C	17/32	A	8017-4G
// B 32 B	7/02	1 0 3	6804-4F
C 08 F	14/18	MKS	7602-4J
	16/24	MKZ	8830-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 低反射加工剤

⑯ 特 願 昭63-168936

⑰ 出 願 昭63(1988)7月8日

⑱ 発 明 者 中 村 秀 東京都世田谷区豪徳寺1-33-31
 ⑱ 発 明 者 杉 山 徳 英 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰1319-1
 ⑱ 発 明 者 金 子 勇 神奈川県大和市林間2-15-10
 ⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

低反射加工剤

2. 特許請求の範囲

1. 透明な基材の表面に処理する低反射加工剤
 が含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーか
 らなることを特徴とする低反射加工剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ガラスまたは透明なプラスチック
 などの基材の表面に処理することによって、
 該基材の表面反射を低下し、視認性の向上及び
 可視光線エネルギーの有効活用化に有用な低反
 射加工剤に関するものである。

〔従来の技術〕

建築物や車輛の窓、ドア、ショーウィン
 ド、ショーケース、光学レンズ、眼鏡レンズ、
 サングラスなどはガラスあるいは透明プラス
 チックなどの透明材料の使用が不可欠である。

しかしながら、かかる透明材料の表面は太陽
 光、照明光の反射によるキラツキや眩しさ、あ
 るいは周囲の景観が映ることにより、材料に特
 有な透明性や透視性が損なわれるという欠点が
 ある。また、太陽光の利用などにおいて、例え
 ば太陽熱温水器は集熱効果を向上せしめるため
 に集熱部に用いる透明材料の反射損失を除去、
 または低減化させ、大量のエネルギーを通過さ
 せることが必要である。

従来から、ガラスや透明プラスチックなどの
 透明基体の表面の反射防止は光学部品を中心に
 開発が進められてきている。例えば、ガラス表
 面の可視光の反射防止には MgF_2 、氷晶石など
 からなる単層膜が、また赤外用には SiO_2 、 CeO_2 、
 ZnS などからなる単層膜、 SiO_2-MgF_2 、三硫化ひ
 素ガラス- WO_3 -氷晶石などからなる複層膜
 が、更に紫外用には SiO_2 、 LiF などからなる単層
 膜が反射防止膜として真空蒸着法あるいはス
 バックリング法によって形成され、光学レン
 ス、メガネレンズ、フィルターなどに実用化さ

れている。最近は、それら反射防止膜の形成方法は板ガラスにおいて熱線反射ガラスにも応用されている。

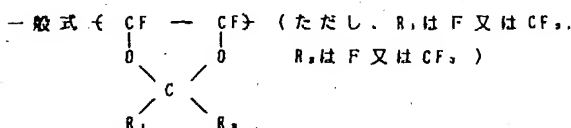
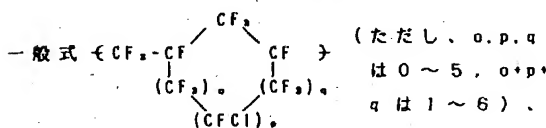
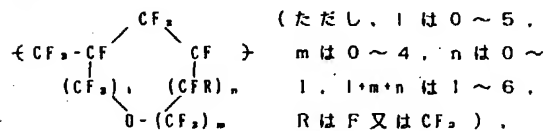
一方、ガラスや透明プラスチックなどの透明基体の表面に、高分子物質からなる低反射処理剤を塗布、吹付け、あるいは処理剤中に浸漬することにより低反射性の塗膜を形成するための低反射処理剤あるいは処理方法が提案されている。

しかしながら、前記の真空蒸着法あるいはスパッタリング法は装置の機構上及びコスト面から適応物品は比較的小型の精密光学部品に限定され、また連続的生産には適してはいない。低反射処理剤の塗膜を塗布、吹付け、あるいは浸漬などの方法によって形成する方法においては透明基材と低反射処理剤との接着力が弱く、形成された低反射処理剤の耐久性に問題があり、例えば、形成された低反射膜は汚染され易く、汚染に対する洗浄作業などによって損傷を受け、容易に剥離するなど硬度や耐久性に欠点

るポリマーからなることを特徴とする低反射加工剤を新規に提供するものである。

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーとしては、従来より公知乃至周知のものを含めて広範囲にわたって例示され得る。而して、本発明においては、主鎖に上記特定の環構造を有する含フッ素ポリマーが好適に採用される。

例えば一般式



の如き環構造を有するものが挙げられる。これ

がある。

[発明が解決しようとする課題]

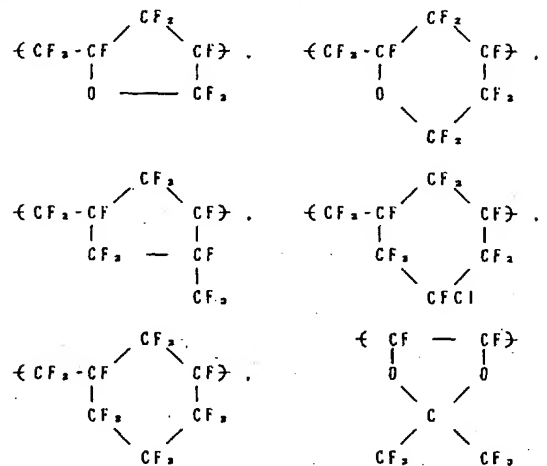
本発明の目的は、上述した従来技術が有していた問題点の認識に基づいて、ガラスや透明プラスチックなどの透明基体の透明性、透視性を損なうことなく、該基体の表面上に塗布、吹付け、あるいは浸漬などの既知の方法によって該基体の表面を低反射性とし、且つその性能が長期にわたって持続し得る耐久性の良好な低反射加工剤を提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、前述の目的のもとに鋭意検討を重ねた結果、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが高い透明性および低屈折率を有し、且つ基材表面への塗膜形成性に優れた低反射加工剤として有用であることを新規に見出すに至った。

かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、含フッ素脂肪族環構造を有す

らの内、次の如き環構造を有するポリマーが代表的である。ただし、本発明の内容はこれらのみに限定されるものではない。

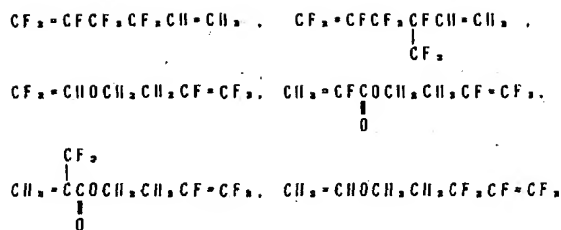


これら重合体の製造法を示すと、次の2通りである。ただし、これら製造法に限定されるものではない。

$$\begin{array}{ccc} \text{CF} = & \text{CF} & \\ | & & | \\ \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{CF}_3 & & \text{CF}_3 \end{array} \quad \text{ラジカル重合} \quad \begin{array}{ccc} \text{CF} - & \text{CF} - & \\ | & & | \\ \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{C} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ \text{CF}_3 & & \text{CF}_3 \end{array}$$
$$\left(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_2(\text{CF}_3)_2 \right)_n \quad \left(\text{C}_5\text{H}_2(\text{CF}_3)_2-\text{CH}=\text{CH} \right)_n$$

上記の如き環化重合に好適なモノマーとして

$$CF_3-CF=CF-CF_2-CF_2-OCF_2-CF_2-OCF_2-CFCI. \quad CF_3-CFCN \begin{array}{c} O \\ || \\ C \\ | \\ CF_3 \end{array} CH_2-CH=CH_2$$



などが例示され得る。本発明においては、 $\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{—}$ なるビニルエーテル基を一つ有するものが重合反応性、環化重合性、ゲル化抑制などの点で好ましく採用され、特にパーフルオロアリルビニルエーテル ($\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{OCF}_2\text{CF=CF}_2$) 及びパーフルオロブテニルビニルエーテル ($\text{CF}_3\text{—CF}_2\text{OCF}_2\text{CF=CF}_2$) が好適な例として挙げられる。

上記の如き単體成分は単独で又は二種以上で使用され得ると共に、さらにはこれらの成分の本質を損なわない程度に他の共重合成分と併用して共重合しても何ら差し支えないし、必要ならば何らかの方法でポリマーを架橋しても

特定含フッ素脂肪族環構造の特性を生かすために、環状構造の組成が20%以上であることが好ましく、更に好ましくは40%以上であることが望ましいが、低反射加工剤としては形成される塗膜の屈折率と接着性との関係において適宜選択される。

本発明における特定の環構造を有するポリマーは、フッ素系溶剤などに可溶なため、透明基材への処理形態として溶液を用いることができる。

用いられる溶媒としては、上記ポリマーを溶解するものであれば限定はないが、パーフルオロベンゼン、“アフルード”（商品名：旭硝子社製のフッ素系溶剤）、“フロリナート”（商品名：3M社製のパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を含んだ液体）、トリクロロトリフルオロエタン等が好適である。当然のことであるが、適宜の2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。特に混合溶媒の場合、炭化水素系、塩化炭化水素、弗塩化炭化水

はい。

共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル重合性を有するモノマーであれば、特に限定されず含フッ素系、炭化水素系その他が広範囲にわたって例示され得る。当然のことであるが、これら他の単量体は一種単独で前記特定の環構造を導入し得るモノマーとラジカル共重合せしめても良く、あるいは適宜の2種類以上を併用して上記共重合反応を行なわせても良い。本発明においては、通常は他の単量体としてフルオロオレフィン、フルオロビニルエーテルなどの含フッ素系モノマーを選定するのが望ましい。例えば、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、あるいはカルボン酸基やスルホン酸基の如き官能基を含有するパーフルオロビニルエーテルなどは好適な具体例であり、弗化ピリデン、弗化ビニル、クロロトリフルオロエチレンなども例示され得る。

・共重合体組成としては、本発明で目的とする

素、アルコール、その他の有機溶媒も併用できる。溶液濃度は0.01wt% ~ 50wt% で、好ましくは0.1wt% ~ 20wt% である。

透明基材への処理方法は特に限定されることがなく、通常のはけ塗り、ロール塗り、吹付け、浸漬法及びスピンキャスト法などのよって塗布される。

本発明の低反射加工剤はガラスや透明プラスチックなどの透明基材上に直接処理することによって実用に耐える接着性を有する被膜が得られるが、透明基材の種類によっては接着性は劣ったり、あるいは更に接着を強固なものとするために透明基材上にあらかじめシランカップリング剤等のプライマーによって形成された被膜上へ処理することもある。また、接着性基を有する単層体を共重合させて接着性を更に高めることも可能である。

本発明の低反射加工剤を用いて透明基材の表面に反射防止膜を形成させるにおいて、基材上に低屈折率の含フッ素ポリマー塗膜の単一層を

形成させても十分な反射防止効果は得られるが、更に、含フッ素ポリマーよりも高屈折率な塗膜を基材と含フッ素ポリマー層との間に設けて多層化し、反射防止性能を高めることも可能である。

本発明の低反射加工剤によって形成された被膜はそれ自身が実用的な強度を有するが非常に薄い膜や耐擦傷性等が必要とされる場合には、架橋反応により硬化せしめることができる。

本発明の低反射加工剤に用いられる含フッ素ポリマーの架橋方法としては、通常行なわれている方法などを適宜用いることができる。例えば、架橋部位をもつ単量体を共重合させて架橋せしめたり、架橋剤を添加して架橋せしめたり、あるいは放射線などを用いて架橋せしめることができる。

本発明の低反射加工剤はガラスはもとより透明プラスチック、例えばポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリジエチレングリコールビスアリルカーボ

ネート、ポリスチレン、不飽和ポリエステルなどに好適に使用され、処理物品の用途は特に限定されることなく、建築物の窓、ドア、ショーウィンド、ショーケース、車輛の窓・風防、光学レンズ、メガネレンズ、安全メガネ、フィルター、テレビジョン・ディスプレイ前面防眩、時計ガラス、太陽光集光部材、その他のガラスあるいは透明プラスチック製品に用いることができる。

[作用]

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、結晶性が小さいか又は殆ど結晶性がないために、フッ素樹脂であるにもかかわらず高い透明性を示し且つ高い光線透過率を示すものであり、また含フッ素ポリマーであるが故に、通常の炭化水素系の樹脂よりも低屈折率で耐湿性、耐候性、耐薬品性にも優れているものと考えられる。ただし、かかる説明は本発明の理解の助けとするものであり、本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

[実施例]

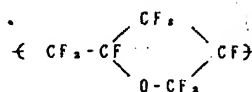
次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

合成例 1

パーフルオロアリルビニルエーテルの35g、トリクロロトリフルオロエタン（以下、R-113と略記する）の5g、イオン交換水の150g、及び重合開始剤として $(C_2F_5CO)_2O$ の35mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレーブに入れた。系内を3回窒素で置換した後、26℃で23時間懸濁重合を行った。その結果、重合体を28g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーにあった二重結合に起因する $1650cm^{-1}$ 、 $1840cm^{-1}$ 付近の吸収はなかった。また、この重合体をパーフルオロベンゼンに溶解し ^{19}F のNMRスペクトルを測定したところ、以下の繰り返し構造を示すスペクトルが得ら

れた。



この重合体の固有粘度 $[\eta]$ は、“フッロリナート”FC-75（商品名：3M社製のパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を主成分とした液体、以下、FC-75と略記する）中30℃で0.530であった。重合体のガラス転移点は59℃であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は462℃であり、さらにこの重合体は無色透明であり、屈折率は1.34と低く、光線透過率は95%と高かった。

合成例 2

1,1,2,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-3-オキサ-1,6-ヘプタジエンの20g及びR-113の40gを窒素置換した三口フラスコに入れ、重合開始剤として $(C_2F_5CO)_2O$ の20mgを加え、さらに系内を窒素置換した後に、18℃で10時間重合

した。その結果、重合体を10g得た。この重合体はR-113に溶解するポリマーであり、メタキシレンヘキサフルオライド中30℃での固有粘度 $[\eta]$ は0.96であった。 ^{19}F NMR及び ^1H NMRにより、主鎖に環状構造を有する重合体であることを確認した。

また、この重合体は無色透明であり、屈折率は1.36と低く、光線透過率は93%と高かった。

実施例1

合成例1で得られた含フッ素ポリマーを“フロリナート”FC-75に溶解し、1wt%の溶液を調整し、低反射加工剤とした。10cm×10cm(厚さ2mm)のガラス板(ソーダライムガラス)およびポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート板(以下、カーボネート板と称する)を低反射加工剤中に浸漬し、20cm/minの速度で引き上げた後、60℃の温度で1晩乾燥して塗膜を形成した。形成された膜の厚さはいずれも0.095 μ mであった。これらの板の全光透過率を旭光学社製MODEL304にて測定し、また塗膜の平均

ノール分散コロイド状アンチモン15.7部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭化シェル社製EP 828)0.6部、アルミニウムアセチルアセトネート0.1部、シリコン系界面活性剤0.4部を添加し3日間熟成したのち濾過してコーティング組成物を得た。

このコーティング組成物中に実施例1と同様のガラス板およびカーボネート板をそれぞれ浸漬し、9cm/minの速度で引き上げ、100℃にて10分間焼成した。更にこのうえに実施例1と同様な方法で低反射加工剤の塗膜を形成させて、全光透過率および平均反射率を測定した。結果を表2に示す。

表 2

	全光透過率 (%)	反 射 率 (%)
ガラス板	98.8	0.59
カーボネート板	99.0	0.52

反射率を日立製作所製自記分光光度計正反射光測定付属装置323型を使用し波長400~700nmの入射角5°において測定したところ、表1の様であった。

表 1

	全光透過率 (%)	反 射 率 (%)
ガラス板	98.4	0.80
カーボネート板	98.2	0.92

実施例2

3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン5.0部、メチルトリメトキシシラン4.8部、エチルトリエトキシシラン1.1部およびシアセトンアルコール283.2部とを混合し均一な溶液を得たのち、氷冷下(5℃)の温度に維持した。次いでこの溶液に1%塩酸水溶液3.4部を徐々に滴下し、滴下終了後、室温に戻し1昼夜放置、熟成した。さらに得られた溶液に、メタ

実施例3

3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン5.0部、メチルトリメトキシシラン2.4部、およびシアセトンアルコール561.4部とを混合し均一な溶液を得たのち、氷冷下(5℃)の温度に維持した。次いでこの溶液に1%塩酸水溶液2.1部を徐々に滴下し、滴下終了後、室温に戻し1昼夜放置、熟成した。さらに得られた溶液に、メタノール分散コロイド状アンチモン47.2部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(旭化シェル社製EP 828)0.5部、アルミニウムアセチルアセトネート0.2部、シリコン系界面活性剤0.4部を添加し3日間熟成したのち濾過してコーティング組成物を得た。

このコーティング組成物中に実施例1と同様のガラス板およびカーボネート板をそれぞれ浸漬し、9cm/minの速度で引き上げ、100℃にて10分間焼成した。更にこのうえに実施例1と同様な方法で低反射加工剤の塗膜を形成させて、全光透過率および平均反射率を測定した。結果

を表3に示す。

表 3

	全光透過率 (%)	反 射 率 (%)
ガラス板	99.3	0.34
カーボネート板	99.4	0.31

〔発明の効果〕

本発明は含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを低反射加工剤として採用することにより、透明成形体表面に低屈折率の被膜を形成させることができ、透明成形体の光反射率を著しく減少させることが可能である。

代理人（弁理士） 内 田 明
 代理人（弁理士） 萩 原 亮一
 代理人（弁理士） 安 西 篤 夫
 代理人（弁理士） 平 石 利 子